DAS VERHALTEN DES FLUSSSPATES IN SIEMENS-MARTIN-SCHLACKEN

Von der Technischen Hochschule zu Breslau

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

DISSERTATION

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Erich Brennecke

aus Fentsch in Lothringen

Referent: Prof. E. Diepschlag

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. ~~e. h. Dr. O. Ruff~~ V. Tafel

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 1933

DAS VERHALTEN DES FLUSSSPATES IN SIEMENS-MARTIN-SCHLACKEN

Von der Technischen Hochschule zu Breslau

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

DISSERTATION

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Erich Brennecke

aus Fentsch in Lothringen

Referent: Prof. E. Diepschlag

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. ~~e. h. Dr. O. Ruff~~ V. Tafel

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 1933

*32843

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

An dieser Stelle sei dem Direktor des Eisenhüttenmännischen Instituts der Technischen Hochschule Breslau, Herrn Professor E. Diepschlag, für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit und die Ratschläge während der Anfertigung derselben ergebenst gedankt.

Besonderer Dank gebührt auch der Leitung der Vereinigten oberschlesischen Hüttenwerke, Gleiwitz O/S., sowie dem Leiter der Versuchsanstalt, Herrn Dipl.-Ing. Gabiersch, für die Genehmigung der Anfertigung der zahlreichen Analysen durch das dortige Laboratorium.

Schrifttumsübersicht.

Über die Umsetzungen, welche sich zwischen den durch den Flußspat eingebrachten Elementen, insbesondere dem Fluor und den Bestandteilen von metallurgischen Schlacken, abspielen, herrscht noch wenig Klarheit, obwohl in einer Reihe von Arbeiten über die Wirkungsweise des Flußspates im Martin- und Kupolofenbetrieb auf diese Beziehungen eingegangen wird.

An Arbeiten über diese Fragen sind die von Colcough[1]), Schneiderhöhn[2]), Goldmann[3]), E. Killing und Goldmann[4]) und Back[5]) zu erwähnen, während die Ausführungen von Schleicher[6]) besonders hervorgehoben zu werden verdienen, sowie die von Bettendorf und Wark[7]).

Zusammenfassend kann man sagen, daß über die Fragen, welche chemischen Umsetzungen zwischen den einzelnen Elementen, insbesondere dem Fluor und den Schlackenbestandteilen, sich abspielen, noch Unklarheit besteht. Es herrscht lediglich darüber Übereinstimmung, daß flüchtiges Fluorsilizium entsteht, und daß die Entschwefelung und Entphosphorung durch Bildung flüchtiger Fluor-Schwefel- bzw. Fluor-Phosphor-Verbindungen bedingt ist, deren chemische Zusammensetzung nicht festliegt.

Zahlreicher sind die Arbeiten über die Wirkung des Flußspates im Kuppelofen. Hier sind die Veröffentlichungen von Rollet[8]), Föhr[9]), E. Wilke[10]), E. Wilke und H. Buch-

[1]) T. P. Colcough, Stahleisen 1923, S. 1325—1327; Iron and Steel Inst. 1923, S. 267—299.

[2]) Schneiderhöhn, Arch. Eisenhüttenwesen 1931, S. 1—16; Stahlwerks-Ausschuß 209; Stahleisen 1931, S. 913, 917—918.

[3]) Goldmann, Stahleisen 1919, S. 1385—1387.

[4]) E. Killing, E. Goldmann, Stahleisen 1920, S. 754—755.

[5]) R. Back, Stahleisen 1931, S. 317—324, 351—360.

[6]) Schleicher, Stahleisen 1920, S. 754—755; 1930, S. 1049—1061.

[7]) Bettendorf und Wark, Stahleisen 52, 1932, S. 577.

[8]) A. Rollet, Stahleisen 1883, S. 305.

[9]) Dr. Föhr, Stahleisen 1890, S. 905.

[10]) E. Wilke, Stahleisen 1927, S. 128—133, 881—884.

holz[1]) der Gieß.-Ztg.[2]), K. Rein[3]), L. Linke[4]) und Miklau[5]) zu nennen, insbesondere aber die Arbeiten von Osann[6]), Klingenstein[7]) und Zerzog[8]).

Auch in diesen Untersuchungen ist über die Umsetzungen des Fluors keine endgültige Klarheit geschaffen. Bemerkenswert ist aber die durch die Erfahrung gestützte Anweisung, daß im Kuppelofen Flußspat zu Kalk in einem bestimmten Mengenverhältnis stehen soll.

Bestimmungsverfahren.

Vor der Ausführung eigener Versuche war es notwendig, ein zuverlässiges Bestimmungsverfahren für Fluor in Schlacken zu finden. Zur Analyse des Flußspates stellt die Ch.-Ztg.[9]) fest, daß es kein direktes quantitatives Verfahren gibt, den genauen Gehalt an Fluor in Mineralien zu bestimmen. Die meisten Verfahren laufen auf eine Überführung in Siliziumfluorid oder freie Flußsäure hinaus. Für kleinere Mengen von Fluor ist das Verfahren von Steiger geeignet. Es wird der Farbumschlag einer Titansulfatlösung gemessen. Die Bestimmung nimmt wenig Zeit in Anspruch, ist aber für größere Fluorgehalte nicht anwendbar. Dieses Verfahren wurde von Mervin und Dr. Blum verbessert.

L. Fricke[10]) schließt die Schlacke mit Kalziumkarbonat auf und kommt nach einigen Zwischenbehandlungen schließlich auf Fluorkalzium neben Kalziumphosphat.

Eine umfassende Arbeit über die volumetrischen Methoden für die Fluorbestimmung[11]) berichtet über die Bestimmung des Fluors in löslichen Fluoriden bei Anwesenheit störender Elemente.

Aus dem Bericht Nr. 47 des Chemiker-Ausschusses[12]) geht hervor, daß sowohl das im Laufe der Untersuchung entwickelte vereinigte Schmelzverfahren mit Ammoniumkarbonat-Chlorkalzium-Fällung als auch das Schnellverfahren mit Essigsäureextraktion zu hinreichend genauen Ergebnissen führen. Diese beiden Verfahren wurden in vorliegender Arbeit auf ihre Anwendbarkeit geprüft. Das Schmelzverfahren konnte wegen seiner Fehlerquellen und seiner Langwierigkeit nicht gewählt werden. Beim Essigsäureverfahren erzielten auch die Verfasser vorliegender Arbeit gute Ergebnisse. Aber auch dieses Ver-

---

[1]) E. Wilke und H. Buchholz, Stahleisen 1926, S. 1817—1820.
[2]) Gießerei 1923, Nr. 51, S. 561—562.
[3]) K. Rein, Gieß.-Ztg. 1926, S. 160, 335.
[4]) L. Linke, Ztschr. ges. Gieß. 1931, S. 293—295.
[5]) Miklau, Gießerei 1929, S. 534—537.
[6]) Osann, Gieß.-Ztg. 1922, S. 254; 1927, S. 659—664; Gießerei 1929, S. 534—537, 772—776.
[7]) Klingenstein, Gieß.-Ztg. 1925, S. 311, 621; Stahleisen 1927, S. 128—133.
[8]) Zerzog, Gieß.-Ztg. 1926, S. 503—508, 541—546.
[9]) Ch.-Ztg. 1921, S. 702—704.
[10]) L. Fricke, Stahleisen 1904, S. 881.
[11]) Analytical Edition 5, Nr. 1, January 1933: „Industrial and Engineering Chemitry."
[12]) A. Stadeler, wie oben, 1926.

fahren wurde zurückgestellt, weil es gelang, das später beschriebene Verfahren von Treadwell so auszubauen, daß es auch bei großen Mengen von Fluor gute Ergebnisse liefert.

Eine ebenfalls kürzlich erschienene Arbeit von H. Peisker[1]) stellt die Überlegenheit der Bestimmung als Kalziumfluorid nach Treadwell und die Unbrauchbarkeit der von R. J. Meyer vorgeschlagenen Wägung als Lanthanfluorid fest.

Die Fluorbestimmungen als Kieselfluor-Wasserstoffsäure in Flußspat und Martinschlacken nach Treadwell[2]) wurden für die vorliegende Arbeit benutzt. In einem Zersetzungsgefäß wird das Fluor durch Schwefelsäure bei Gegenwart von Quarzmehl verflüchtigt und in einer Vorlage mit alkoholischer Kaliumchloridlösung aufgefangen.

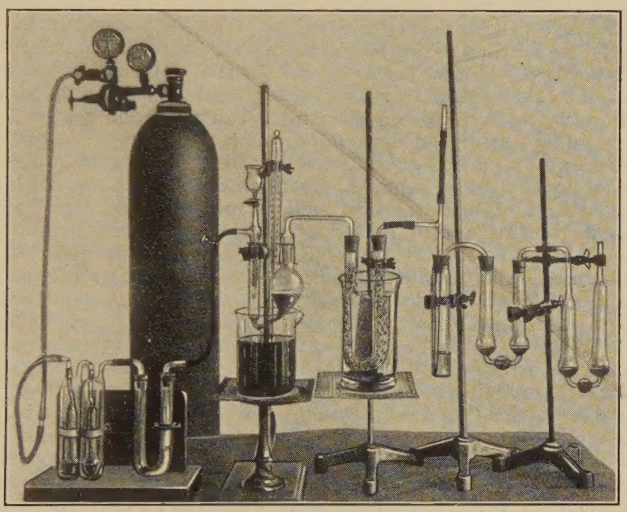

Abb. 1. Abgeänderte Versuchsanordnung nach Treadwell zur Fluorbestimmung.

Es bildet sich Kaliumsilicofluorid, und eine äquivalente Menge Salzsäure wird frei, die man dann mit Natronlauge titriert.

Die Abänderung der Versuchsanordnung (Treadwell, Analytische Chemie 2, 1923, S. 407) wurde wie folgt durchgeführt (s. a. Abb. 1). Der birnenförmige Teil im Zersetzungsgefäß wurde auf 100 cm^3 Inhalt erweitert und mit längeren Schliffen und Spannfedern versehen, um Undichtigkeiten zu vermeiden. Das Einleitungsrohr der zwischen U-Rohr und Pelligot-Rohr befindlichen Waschflasche erhielt die Form eines T-Stückes, so daß ein 5 mm starker Glasstab eingeführt werden konnte, der mit Hilfe eines Gummischlauches gehalten und in senkrechter Richtung beweglich ist. Dieser Glasstab wird während der Bestimmung wiederholt hin und her bewegt, um ein Ver-

[1]) H. Peisker, Met. u. Erz 1933, Heft 9.
[2]) Treadwell, 1923, Analytische Chemie 2, S. 407.

stopfen des Glasrohres durch sich ausscheidendes Kieselfluorkalium zu verhindern.

Der Einwaage werden 2—4 g gereinigten Quarzmehls und dieselbe Menge Seesand zugesetzt. Die zur Austreibung des Fluors notwendige Schwefelsäure wird in einem mit Schliff, Gaseinleitungen und Gasausgangsrohren versehenen Kochkolben 24 Stunden in einem Ölbad auf 230° C unter Hindurchleiten von reinem getrockneten Sauerstoff erhitzt.

Die Ausführung der Bestimmung geschah folgendermaßen: Das Zersetzungsgefäß und das U-Rohr mit den Glasperlen werden bei 140° C getrocknet und warm im Stativ zusammengesetzt. Die Waschflasche füllt man mit 40 cm^3, die zwei Pelligot-Rohre mit je 15 cm^3 einer gesättigten Kaliumchloridlösung, zu der gleiche Teile Wasser und Methanol verwendet worden sind. Die Apparatur wird geschlossen und 1 Stunde lang trockener reinster Sauerstoff hindurchgeleitet. Die Einwaage der fein gemahlenen Substanz beträgt 0,25 bis 0,5 g bei Flußspat und 0,5—1 g bei Martinschlacke. Man gibt die Einwaage in eine Achatreibschale, setzt 2—4 g Quarzmehl hinzu und verreibt mit weiteren 2—4 g Seesand. Nun wird der Schliff des Zersetzungsgefäßes geöffnet und 30 cm^3 der gereinigten Schwefelsäure eingegossen. Man schüttet die Substanz hinzu und spült mit weiteren 25 cm^3 Schwefelsäure nach, befeuchtet den Schliff mit derselben Schwefelsäure, schließt ab und sichert mit den Spannfedern.

Das Zersetzungsgefäß befindet sich in einem Paraffinbade, das langsam auf 150° erhitzt und 5 Stunden lang zwischen 145—150° gehalten wird. Während der Erhitzung soll der Sauerstoffstrom 2 bis 3 Blasen in der Sekunde betragen. Gegen Schluß der Zersetzung schüttelt man das Zersetzungsgefäß ordentlich durch. Nach dem Schütteln hält man unter weiterem Durchleiten des Sauerstoffs noch $^1/_2$ Stunde lang auf Temperatur. Dann wird die Flamme abgestellt und der Sauerstoff $^1/_2$ Stunde lang in etwas rascherem Tempo hindurchgeleitet. In der Waschflasche spült man das Einleitungsrohr und den Glasstab mit destilliertem Wasser ab, rührt mit Hilfe eines Glasstabes sehr gründlich durch und titriert mit $^n/_{10}$ Lauge unter Zusatz von fünf Tropfen Bromphenolblau, bis die zuerst gelbe Farbe in eine nicht mehr verschwindende blaue übergeht; 1 cm^3 $^n/_{10}$ Lauge entspricht 0,0117 g CaF_2 = 0,0057 F_2.

Eine zweite analytische Schwierigkeit bestand bei der ebenfalls nötigen Bestimmung von Kieselsäure in fluorhaltigen Martinschlacken. Hier kam das Verfahren von Lunge-Berl[1]) in Anwendung.

Versuche mit Flußspat.

Bei den eigenen Versuchen erschien es zunächst ratsam, einfache Verhältnisse aufzuklären und dann erst Schlacken mit Flußspatzusatz zu untersuchen, da bei Martinschlacken die vielen vorhandenen Komponenten ein klares Erkennen der Einzelreaktionen erschweren.

Der zu den Versuchen verwandte Flußspat (s. nachstehende Analyse) wurde bei 1000° C und gleicher Aufheiz-

[1]) Lunge-Berl, 2, 1922, S. 979: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden.

zeit beginnend mit $^1/_2$ Stunde bis zu 4 Stunden geglüht und nach jeder Glühung der Gewichtsverlust festgestellt.

Analyse des Flußspates.

H_2O	= 0,40%	C	= 0,20%
SiO_2	= 2,36%	Al_2O_3	= 0,46%
P_2O_5	= 0,025%	FeO	= 1,13%
CaF_2	= 86,14%	$CaCO_3$	= 6,87%
$CaSO_4$	= 1,10%	MgO	= 0,12%
Alkalien	= 1,18%	F_2	= 41,92%
CaO gesamt	= 66,18%	Glühverlust	= 3,50%

Bei einer Glühung von $1^1/_2$ Stunden strebt der Gewichtsverlust einem gleichbleibenden Wert zu. Daher wurde diese Glühdauer für alle Versuche eingehalten. Die Aufheizzeit betrug 8 Minuten pro 100° C. Auch die Zusammensetzung des Ofengases wurde nicht außer acht gelassen.

Versuchsreihe 1: Flußspat ohne Zusatz.

Der Flußspat wurde beginnend bei 1000° C, unter den oben genannten Bedingungen, steigend um 50° C geglüht. Nach jedem Versuch erfolgte die Feststellung des Gewichtsverlustes und Fluorgehaltes. Die Fluorverluste beginnen bei 1000° C und nehmen ab 1250° C größere Werte an. Bei 1400° C schmilzt der Flußspat. Durch die Verflüssigung wird der weitere Fluorverlust verlangsamt. Die Analyse der Schmelze bei 1600° C bzw. die Stoffbilanz weist einen Verlust an Fluor und Kieselsäure auf (s. Zahlentafel 1 bzw. Abb. 2).

Versuchsreihe 2: Flußspat + Kalk.

Unter gleichen Bedingungen wurde 1 Teil Flußspat, vermischt mit einem Teil Kalk, behandelt. Bemerkenswert sind die Fluorverluste ab 1300° C (Abb. 2). Bei 1400° C war der Tiegelinhalt geschmolzen und zeigte glasigen Bruch. Trotz des hohen Kalkgehalts der Mischung ist keine nennenswerte Erhöhung des Schmelzpunktes eingetreten. Mit steigender Temperatur wird der Fluorverlust größer. Die Stoffbilanz bei 1600° C (Zahlentafel 1) weist einen um 50% geringeren Fluorverlust und $^1/_3$ des Kieselsäureverlustes gegenüber Versuchsreihe 1 auf.

Versuchsreihe 3: Flußspat + Aluminiumoxyd.

Es wurden je 1 Teil Flußspat und Aluminiumoxyd vermischt untersucht. Die Fluorverluste (Abb. 2) sind bedeutend stärker, besonders ab 1400° C. Der Schmelzpunkt erhöht

sich auf 1550°. Die Stoffbilanz (Zahlentafel 1) weist ungefähr den 4fachen Fluorverlust gegenüber Versuchsreihe 1 auf. Der Kieselsäureverlust ist etwas größer als bei Versuchsreihe 1 und ungefähr 4mal so groß wie bei Versuchsreihe 2.

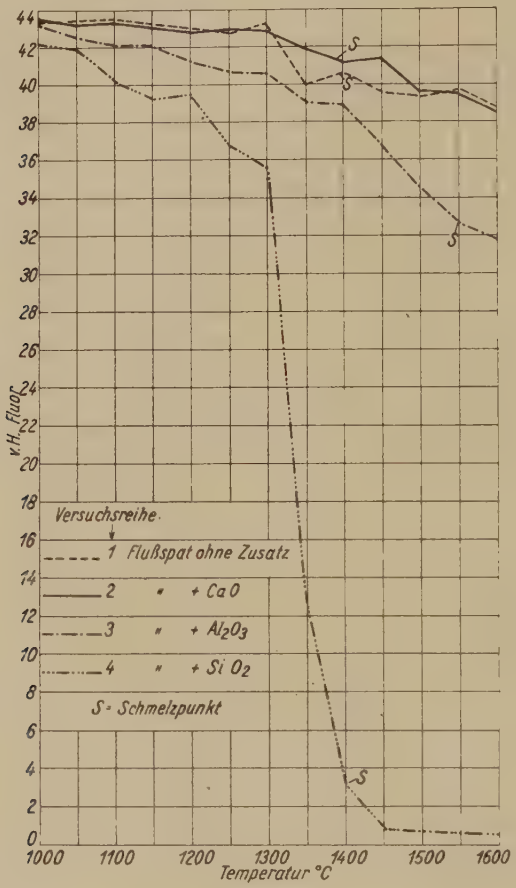

Abb. 2.

Versuchsreihe 4: Flußspat + Kieselsäure.

Unter gleichen Bedingungen wurden je 1 Teil Flußspat und Kieselsäure untersucht. Ab 1350° C fällt die Verlustkurve (Abb. 2) fast senkrecht bis 1400° C. Von da an fällt sie nur noch schwach, da der hier befindliche Schmelzpunkt

störend auf den Fluorverlust wirkt. Bei 1600° C ist der Fluorgehalt von anfangs 21% auf 0,36% gesunken. Die Stoffbilanz weist gegenüber allen anderen Reihen den stärksten Fluorverlust auf. Der anteilmäßige Kieselsäuregehalt zeigt nur geringe Schwankungen (Zahlentafel 1). Demnach ist das Silizium entsprechend den Fluorverlusten in starken Anteilen verflüchtigt.

Zahlentafel 1.

Versuchsreihe	Bestandteile	Glühtemperatur °C	Einsatzgewicht g	Verlust in g	
				F_2	SiO_2
1	Flußspat	1600	2	0,170	0,0065
2	Flußspat + Kalk	1600	4	0,088	0,0022
3	Flußspat + Aluminumoxyd	1600	4	0,617	0,0078
4	Flußspat + Kieselsäure . .	1600	4	0,830	0,5310

Zusammenfassung der Versuche mit Flußspat.

Die bisherigen Versuchsreihen zeigen übereinstimmend mehr oder weniger große Fluorverluste in Abhängigkeit vom Glühgrad. Als flüchtige Verbindungen kommt in erster Linie Siliziumfluorid in Betracht, und so ergibt sich auch bei allen Versuchen, daß der geringe Kieselsäuregehalt des Flußspates mit dem Fluor in Reaktion tritt. Darüber hinaus zeigen die Versuchsreihen 1—3 zusätzliche Fluorverluste, die nur dadurch zu erklären sind, daß die unvermeidlichen Feuchtigkeitsgehalte der Ofengase sich mit dem Kalziumfluorid unter Bildung von Fluor-Wasserstoffsäure umsetzen. Bei allen Umsetzungen ist also mit dieser Nebenreaktion zu rechnen. Der Vorgang ist nach der Gleichung:

$$CaF_2 + H_2O = 2\,HF + CaO$$

darzustellen. Der Feuchtigkeitsgehalt der Gase des Arbeitsraumes ist also in Rechnung zu stellen. 1 l Ofengase enthält etwa 0,0009 g H_2 aus Wasserdampf und würde z. B. rund 0,017 g Fluor, also fast den 20fachen Betrag als Fluor-Wasserstoff binden. Bei Versuchsreihe 1 ist der Fluorverlust durch diese Erscheinung zu erklären. Wenn bei Versuchsreihe 2 der Fluorverlust geringer ist, so wirkt der Kalk als Schutzmittel in der Mischung. Bei Versuchsreihe 3 wird der Fluorverlust bedeutend größer. Hierbei wird der Vorgang der Fluor-Wasserstoffbildung offenbar durch eine zweite Umsetzung begünstigt, nämlich die Bildung von Kalzium-

abdampft, denn ein Verlust an Aluminium ist hier nicht aufgetreten. Die Umsetzungsgleichung lautet:

$$CaF_2 + H_2O + Al_2O_3 = 2\,HF + CaO\,Al_2O_3.$$

Bei dem Zusatz von Kieselsäure verändern sich die Verhältnisse grundlegend. Hier tritt eine neue wesentliche Umsetzung auf, nämlich die Bildung von Siliziumfluorid entsprechend der Gleichung

$$2\,CaF_2 + SiO_2 = 2\,CaO + SiF_4.$$

Versuche mit Flußspat und Schlacken.

In den nun folgenden Versuchsreihen sollen die Wirkungen von Flußspatzusätzen bei basischen bis sauren Martinschlacken festgestellt werden. Schon bei den einfachen Zusätzen von Flußspat an Kalk, Aluminiumoxyd und Kieselsäure stellten sich einer gewichtsmäßigen Klärung der Vorgänge erhebliche Schwierigkeiten entgegen. Es kommt nun hinzu, daß alle Schlacken schwefelhaltig sind, und daß der Schwefel zum Teil verflüchtigt wird. Der Einfluß des Schwefels ist in einer Einzeluntersuchung nicht festgestellt worden, weil durch Versuchsschmelzen nur schwer dieselben Verhältnisse und Voraussetzungen wie bei Schlacken geschaffen werden können.

Die Versuchstemperatur betrug immer 1500° C. Eine höhere Temperatur war wegen des Ofenbaustoffes nicht möglich. Diese Temperatur wurde ebenso wie bei den Anfangsversuchen 1½ Stunden gehalten. Die Aufheizzeit war ebenfalls immer gleich 45 Minuten pro 100° C. Wegen der zerstörenden Wirkung des Flusses mußte mit Platintiegeln gearbeitet werden. Eine einzelne Versuchsreihe bestand immer darin, daß der zu untersuchenden Schlacke von 2—10% Flußspatzusatz, steigend um je 2%, gegeben wurde.

Versuchsreihe 7: Basische Martinschlacke[1]

Die zu den Versuchen benutzte Schlacke (s. Analyse) enthielt schon rund 2% Fluor, da in dem Lieferungsbetrieb stets

Analyse der basischen Martinschlacke.

SiO_2	= 14,25%	Fe	= 8,18%
Al_2O_3	= 1,46%	Mn	= 5,94%
CaO gesamt	= 36,88%	P_2O_5	= 3,10%
CaO frei	= 3,52%	F_2	= 2,05%
MgO	= 6,89%	S gesamt	= 0,41%

[1] Die Reihen 1 und 6 erbrachten keine für den weiteren Verlauf der Arbeit wichtigen Ergebnisse und werden deshalb nicht erwähnt.

mit Flußspat gearbeitet wird. Von dieser Schlacke wurden nunmehr fünf Schmelzen mit 2, 4, 6, 8 und 10% Flußspat-

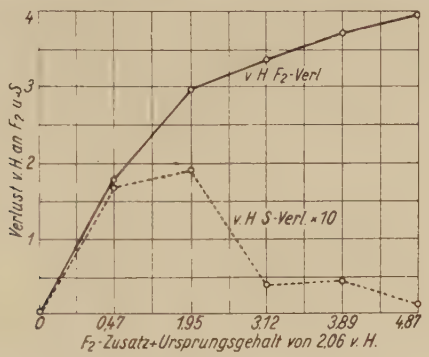

Abb. 3.

zusatz gemacht. Die gefundenen Analysenwerte in ihrer Abhängigkeit vom Flußspatzusatz sind aus den Abb. 3 und 4

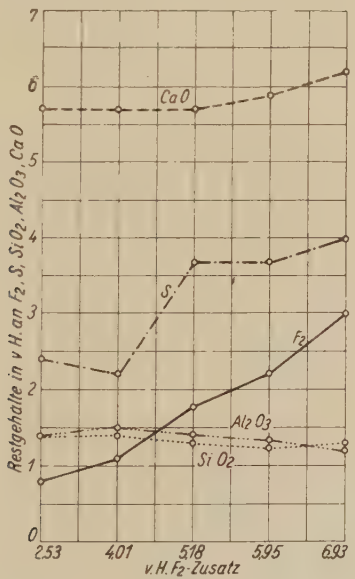

Abb. 4.

zu entnehmen. Abb. 3 zeigt die Abhängigkeit des Fluor- und Schwefelverlustes in Prozenten von dem Zusatz an Flußspat unter Berücksichtigung des Anfangsgehaltes der Schlacke an

Fluor. Abb. 4 gibt die Veränderung der Gehalte in Prozenten (Restgehalte) an Fluor, Schwefel, Kieselsäure, Aluminiumoxyd und Kalk nach den einzelnen Versuchsschmelzen in Abhängigkeit vom Flußspatzusatz an. Bei der vorliegenden Reihe liegt die beste Entschwefelung bei 4% Flußspatzusatz vor. Die Analysenwerte der einzelnen Schmelzen sind aus Zahlentafel 2 ersichtlich.

Zahlentafel 2. Analysenwerte Versuchsreihe 7.

Bestandteile	Ausgangsschlacke %	Flußspatzusatz in %				
		2	4	6	8	10
SiO_2	14,28	14,23	13,84	13,30	12,86	12,66
Al_2O_3	1,46	1,42	1,39	1,42	1,34	1,17
CaO gesamt	56,88	56,80	56,60	57,36	59,18	60,20
CaO frei	3,52	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	6,99	6,98	6,98	6,98	6,52	6,37
Fe	8,18	8,00	8,45	7,90	7,09	6,36
Mn	3,92	4,05	4,00	4,00	4,05	3,83
P_2O_5	3,10	3,10	3,02	3,02	2,95	2,95
F_2	2,05	0,81	1,08	1,81	2,24	2,98
S gesamt	0,41	0,24	0,22	0,37	0,37	0,40

Versuchsreihen mit verschiedenen Kieselsäurezuschlägen.

Versuchsreihen 8a—c.

Da die verwandte Schlacke 3,5% freien Kalk enthielt, wurden dieser dem Gehalt an freiem Kalk entsprechend drei verschiedene Zuschläge an Kieselsäure gegeben. Bei der ersten Reihe 1,5% niedriger, bei der zweiten Reihe der der stöchiometrischen Menge zur Bildung der Verbindung $(CaO)_2SiO_2$ nötige Zusatz an Kieselsäure und bei der dritten mit einem Überschuß von 1,5% Kieselsäure. Die Ausgangsschlacke wurde mit dem jeweiligen Zuschlag an Kieselsäure $1^1/_2$ Stunden auf 1500° C gehalten. Dadurch sollte das in der Schlacke schon enthaltene Fluor entfernt und ein chemisch ausgeglichener Ausgangsstoff erreicht werden. Mit dieser Ausgangsschlacke wurden nun unter gleichen Bedingungen wie bei Versuchsreihe 7 Schmelzen mit 2—10% Flußspatzusatz gemacht. Die Ergebnisse in bezug auf das Verhalten des Fluors sind in Abb. 5, in bezug auf den Schwefel in Abb. 6 zusammengestellt. Die Analysenwerte der einzelnen Schmelzen sind in Zahlentafel 3 angegeben.

Zahlentafel 3.

Bestandteile	Ausgangsschlacke	Flußspatzusatz in %				
	%	2	4	6	8	10
Versuchsreihe 8a						
SiO_2	17,17	16,83	16,97	16,04	15,23	15,07
Al_2O_3	1,71	1,39	1,40	1,43	1,25	1,53
CaO gesamt	53,95	54,90	56,33	57,01	56,81	56,62
CaO frei	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	6,53	6,41	6,44	6,21	5,98	5,59
Fe	7,46	7,31	6,69	6,60	7,05	7,01
Mn	3,73	3,65	3,46	3,62	3,89	3,38
P_2O_5	2,89	2,89	2,88	2,82	2,70	2,82
F_2	0,34	0,34	0,63	0,91	1,08	2,05
S gesamt	0,37	0,07	0,05	0,04	0,04	0,03
Versuchsreihe 8b						
SiO_2	18,61	18,68	18,07	17,38	16,28	16,28
Al_2O_3	1,70	1,16	1,57	1,36	1,10	0,97
CaO gesamt	53,22	55,63	56,50	57,88	56,24	57,28
CaO frei	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	6,49	6,31	6,21	6,00	5,75	5,79
Fe	7,23	6,57	6,11	5,84	7,98	6,79
Mn	3,67	3,54	3,51	3,29	3,51	3,33
P_2O_5	2,89	2,90	2,79	2,73	2,77	2,48
F_2	0,34	0,52	0,57	0,86	0,97	1,48
S gesamt	0,37	0,15	0,13	0,12	0,04	0,03
Versuchsreihe 8c						
SiO_2	19,87	19,82	19,23	18,73	17,34	17,79
Al_2O_3	1,50	1,20	1,50	1,13	1,50	1,10
CaO gesamt	53,50	55,20	56,83	57,33	55,60	52,07
CaO frei	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	5,91	5,93	6,09	5,91	5,56	5,40
Fe	7,09	6,63	5,91	5,44	7,63	4,54
Mn	3,56	3,45	3,32	3,15	3,33	3,15
P_2O_5	2,90	2,83	2,81	2,81	2,60	2,66
F_2	0,32	0,48	0,63	0,86	0,89	1,08
S gesamt	0,30	0,15	0,10	0,08	0,03	0,03

Versuchsreihe 9: Basische Martinschlacke mit 20% Kalkzuschlag.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden 20% Kalk zugesetzt, um die Schlacke noch basischer zu machen. Die Lösung der Mischung konnte erst nach einer Schmelzdauer von 24 Stunden und 1500° C erreicht werden. Die Ergebnisse der Versuchsreihe 9 in bezug auf das Fluor und den Schwefel sind ebenfalls in die Abb. 5 und 6 eingetragen. Die Analysenwerte der einzelnen Schmelzen gehen aus Zahlentafel 4 hervor.

Zahlentafel 4.

Bestandteile	Ausgangsschlacke %	Flußspatzusatz in % 2	4	6	8	10
SiO_2	12,07	12,09	11,61	11,38	10,86	10,25
Al_2O_3	1,48	1,59	1,44	1,40	1,46	1,34
CaO gesamt . . .	64,88	64,54	65,87	66,40	66,97	67,73
CaO frei.	17,08	3,42	5,60	5,60	6,69	13,33
MgO	5,53	5,70	4,59	5,30	5,48	5,27
Fe	6,18	5,72	5,72	4,63	5,36	5,36
Mn	3,00	2,77	2,92	2,92	2,79	2,97
P_2O_5	2,39	2,39	2,32	2,21	2,16	2,07
F_2	0,23	0,49	0,63	0,80	1,06	1,77
S gesamt	0,10	0,10	0,06	0,05	0,05	0,05

Auswertung der Versuchsreihen 7—9.

1. Das Verhalten des Fluors.

Die Versuchsreihe 7 kann wegen des hohen Fluorgehaltes im Ausgangsstoff mit den Schmelzen der Reihen 8a, b, c und 9 nicht zusammengefaßt werden. Der Verlauf der Fluorverlustkurve auf Abb. 3 zeigt aber dem Sinne nach den gleichen Verlauf wie die ähnlichen Schlacken 8a und 9. Aus der Abb. 5 ergibt sich für die Versuchsreihen 8a, b, c und 9, welche die gleiche eingebrachte Fluormenge enthalten, ein gleichartiges Verhalten der Fluorverluste bei einem Flußspatzusatz bis zu 8%. Die geringfügigen Abweichungen der einzelnen Werte sind durch die schon früher erwähnte Wasserstoffreaktion erklärlich. Erst oberhalb 8% Flußspatzusatz tritt deutlich eine Beziehung zwischen dem Restgehalt an Fluor in der Schlacke und der Basizität derselben in Erscheinung. Die Fluorrestgehalte bei 10% Flußspatzusatz stehen in der Abbildung in der Reihenfolge der Basizität der Schlacken. Wenn man die anteiligen Fluorgehalte in Prozenten der eingebrachten Fluormengen darstellt, wie es in Abb. 5 geschehen ist, so erkennt man, daß die Restgehalte an Fluor in der Schmelze bei Flußspatzusätzen bis zu 8% etwa 30% betragen. Bei 10% Flußspatzusatz erreicht der anteilmäßige Fluorrestgehalt bei der hochbasischen Schlacke der Versuchsreihe 9 fast 50%, dagegen sinkt dieser Anteil bei der mit Kieselsäure stark angereicherten Schlacke 8c deutlich auf geringere Werte ab. Wenn man die Umsetzungen des Fluors durch Gleichungen festlegen will, so sind zwei gegenläufig wirkende Reaktionsteilnehmer für den endgültigen Ablauf ausschlaggebend. Auf der einen Seite bewirkt die Kieselsäure die Verflüchtigung des Fluors als Siliziumfluorid, demgegen-

über begünstigt der Kalk die Bindung des Fluors als Kalziumfluorid. Die Gleichungen lauten:

(1) $2\,CaF_2 + 3\,SiO_2 = 2\,CaO(SiO_2) + SiF_4$.
(2) $CaF_2 + SiF_4 = CaSiF_6$.
(3) $CaSiF_6 + 3\,CaO = 3\,CaF_2 + CaSiO_3$.

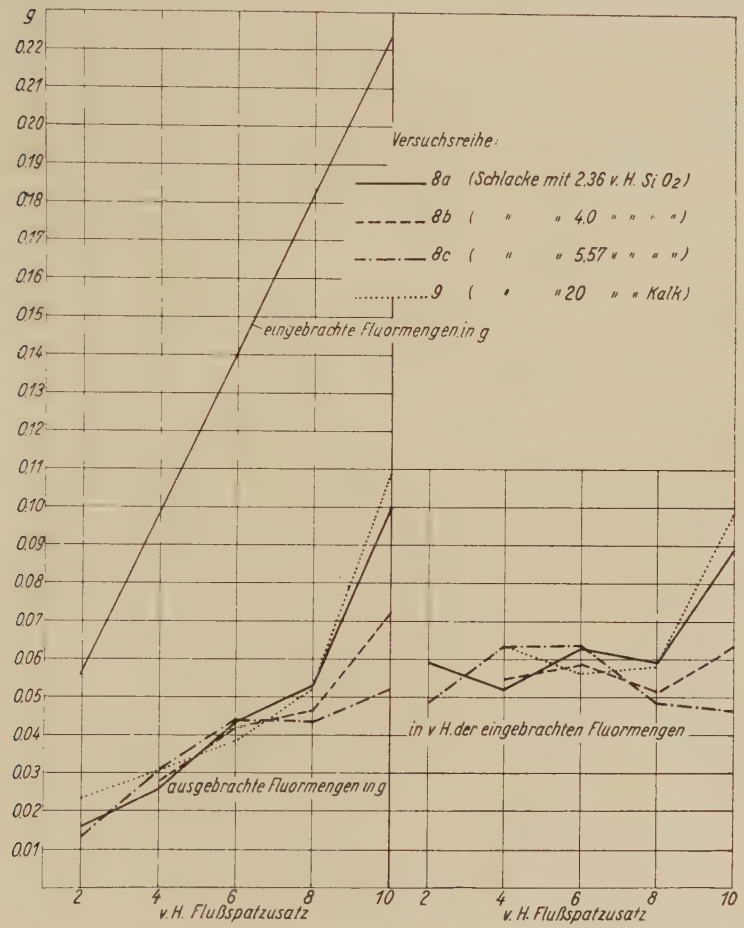

Abb. 5.

Das Endergebnis dieser Gesamtreaktion ist außer von der Temperatur von der Konzentration der Kieselsäure und der Konzentration des Kalkes abhängig. Mit steigender Kieselsäurekonzentration erhöht sich die Menge des verflüchtigten

Siliziumfluorids. Mit zunehmender Kalkkonzentration wird die Verflüchtigung eingeschränkt, bis sie schließlich ganz aufhört. Die genauen Gleichgewichtsbedingungen ließen sich infolge der Reaktionsträgheit und der früher erwähnten störenden Nebenreaktion (Fluorwasserstoffbildung) und der damit verbundenen erheblichen Versuchsschwierigkeiten nicht feststellen.

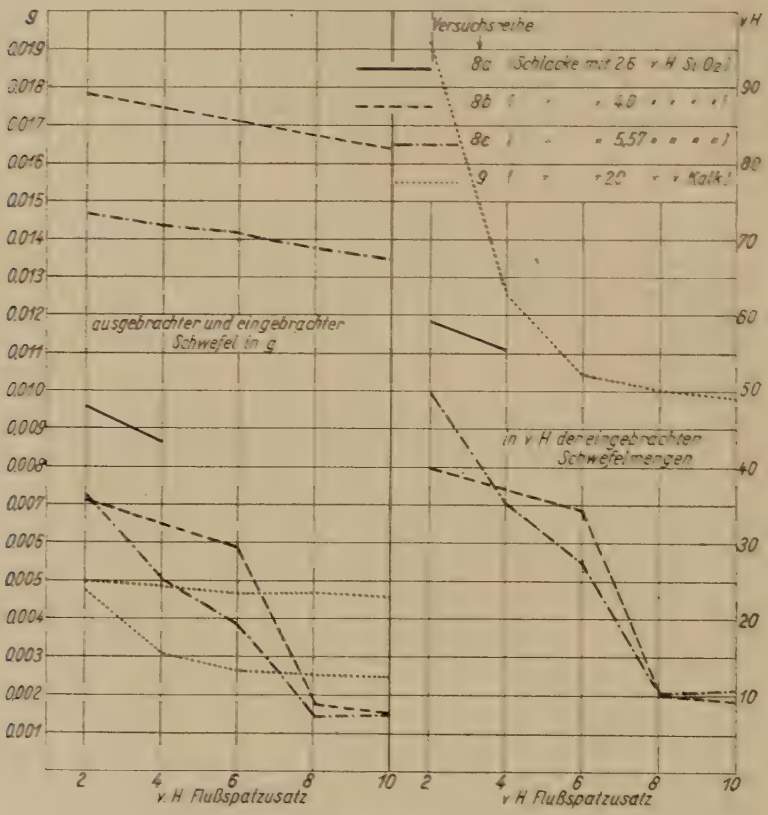

Abb. 6.

2. Das Verhalten des Schwefels.

Bei der Auswertung der Versuchszahlen, die über das Verhalten des Schwefels Auskunft geben können, mußte festgestellt werden, daß bei den sehr niedrigen Schwefelmengen, die hier vorliegen, eine genaue Festlegung der Analysenergebnisse recht schwierig ist. Da die Auswaagen zum Teil nur

0,002 g Schwefel enthalten, können größere Fehler auftreten. Das hat sich bei den Reihen 7 und 8a gezeigt, die wegen offenbarer Unstimmigkeiten nicht berücksichtigt worden sind. Die Versuchsergebnisse sind in gleicher Weise in Abb. 6 eingezeichnet wie in Abb. 5. Es sind darin dargestellt die eingebrachten Schwefelmengen, die ausgebrachten Schwefelmengen und in Prozenten die anteiligen Schwefelmengen, alles in Abhängigkeit von den steigenden Flußspatzusätzen. Die Linien lassen erkennen, daß zwischen der Basizität der Schlacken und dem Grad der Entschwefelung eine Beziehung besteht in dem Sinne, daß mit abnehmender Basizität und steigendem Flußspatzusatz die Entschwefelung zunimmt. Der Schwefel wird bei den hier vorliegenden Konzentrationsverhältnissen auf Grund folgender Umsetzung verflüchtigt.

$$(4) \quad 2\,CaS + 2\,SiO_2 + 3\,O_2 = 2\,SO_2 + 2\,CaSiO_3.$$

Die Entstehung einer Verbindung SF_4 ist nicht wahrscheinlich; denn rechnet man den Fluorverlust entsprechend dieser Formel gemessen an dem Schwefelverlust, so würde der gesamte errechnete Fluorverlust bei einigen Versuchen größer sein als der durch den Versuch festgestellte. Die Umsetzung nach Formel (4) ist in ihrem Verlauf eindeutig von der Kieselsäurekonzentration abhängig. Tritt Kalk in das System ein, so wird die Kieselsäure abgebunden, und die Schwefelverflüchtigung hört auf. Die Entschwefelung wird nach den Versuchsergebnissen mit steigendem Flußspatzusatz verbessert. Die Erklärung ergibt sich aus den Gleichungen (1)—(4). Mit steigendem Flußspatzusatz wird die Basizität der Schlacke erhöht. Nach Gleichung (3) wirkt aber die steigende Kalkkonzentration der Siliziumfluoridbildung entgegen. Dadurch bleibt nach Gleichung (1) die Kieselsäurekonzentration größer. Nach Gleichung (4) begünstigt andererseits die steigende Kieselsäurekonzentration die Schwefeldioxydbildung.

Erweichungsvorgang und Tropfpunkt einer basischen und einer sauren Martinschlacke bei verschiedenen Flußspatzusätzen.

Da Flußspat außer seinen chemischen Einflüssen auch im physikalischen Sinne zweifellos wirksam ist, wurde der Einfluß von verschiedenen Flußspatzusätzen (von 2, 4, 6, 8 und 10%) auf den Erweichungsvorgang und den Tropfpunkt einer basischen und einer sauren Siemens-Martin-Schlacke untersucht. Die Versuchsanordnung weicht in wesentlichen

Punkten nicht von den allgemein üblichen ab. Die verwandten Probekörper waren 50 mm hoch und 33 mm rund.

Die Tropfpunktsbestimmung erfolgte nach dem Verfahren von Diepschlag[1]). Als Tropfpunkt galt die Temperatur, bei der die Schlacke aus der Spirale tropfte. Es wurde dieselbe basische Schlacke wie bei den vorher beschriebenen Versuchen

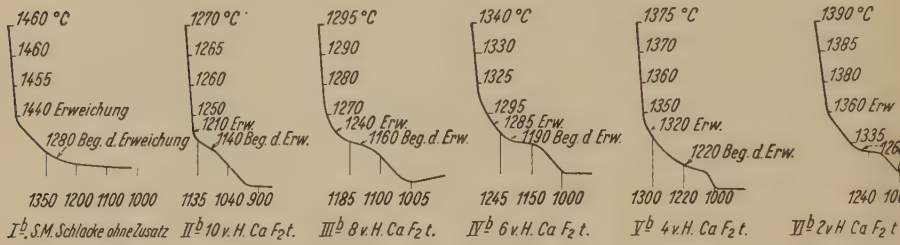

Abb. 7.

verwendet. Die saure Schlacke stammt aus einem sauer geführten Martinbetriebe.

Aus dem Verlauf der Erweichungslinien (Abb. 7 und 8) der beiden Schlacken bei verschiedenen Zusätzen an Fluß-

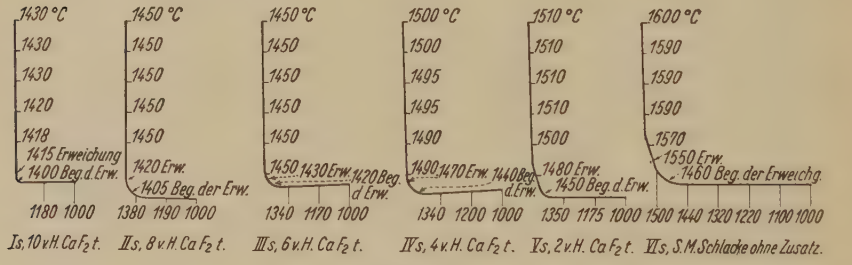

Abb. 8.

spat ist folgendes zu ersehen. Bei der basischen Schlacke (Abb. 7) bewirkte der steigende Zusatz eine immer größer werdende Erniedrigung sowohl der Temperatur der beginnenden Erweichung als auch der Temperatur, bei der der Erweichungsvorgang verlief. Auch die Zeit, in der die Erweichung verläuft, wird mit steigendem Zusatz geringer. Die genauen Temperaturen der einzelnen Erweichungsvorgänge sind in der Zahlentafel 5 zusammengestellt. Durch diese Ver-

[1]) Diepschlag, Feuerungstechnik 1933, S. 115.

suche finden die Angaben aus dem Schrifttum, die besagen, daß Flußspat als Flußmittel verwendbar ist, Bestätigung.

Zahlentafel 5.

Flußspatzusatz	Erweichung			Unterschied zwischen Beginn und Ende
	Beginn	Vorgang	Ende	
%	° C	° C	° C	° C
	a) Basische S.M.-Schlacke.			
0	1280	1440	1460	180
2	1260	1360	1390	130
4	1220	1320	1375	155
6	1190	1285	1340	150
8	1160	1240	1295	135
10	1140	1210	1270	130
	b) Saure S.M.-Schlacke.			
0	1460	1550	1600	140
2	1450	1480	1510	60
4	1440	1470	1500	60
6	1420	1430	1450	30
8	1405	1420	1450	45
10	1400	1415	1430	30

Bei der sauren Schlacke (Abb. 8) liegt der gesamte Verlauf der Erweichung bei höheren Temperaturen und ist in bedeutend kürzerer Zeit beendet. Mit steigendem Flußspatzusatz tritt dies immer stärker hervor. Die Erniedrigung der Erweichungstemperatur wird aber, wie bei der Tropfpunktsbestimmung noch klar bewiesen, nicht durch das Fluor des Flußspates hervorgerufen, sondern durch den mit dem Flußspat eingebrachten Kalk.

Zahlentafel 6.

Tropfpunktsbestimmung einer basischen S.M.-Schlacke.

Flußspatzusatz	Tropfpunkt	Unterschied zwischen Ende der Erweichung und Tropfpunkt
%	° C	° C
0	1540	80
2	1595	205
4	1450	75
6	1420	80
8	1390	95
10	1370	100

Bei der basischen Schlacke ohne Zusatz liegt der Tropfpunkt (Zahlentafel 6) erst bei 1540° C. Diese hohe Tempera-

tur im Gegensatz zum Erweichungsvorgang, der bei derselben Schlacke schon bei 1460° C beendet war, ist aus der Oberflächenspannung der Schlacke zu erklären. Weiterhin zeigt sich, daß ein Zusatz von 2% Flußspat wider Erwarten eine Erhöhung des Tropfpunktes auf 1595° bewirkte. Hier muß also der bei den Fluorumsetzungen frei werdende Kalk diesen Einfluß ausgeübt haben, während andererseits die Fluormengen zur erniedrigenden Wirkung nicht ausgereicht haben dürften. Ab 4% Zusatz setzt dann der günstige, den Tropfpunkt erniedrigende Einfluß ein, der mit steigenden Mengen Flußspat immer größer wird.

Bei der sauren Schlacke konnte ein Tropfpunkt noch bei 1670° nicht erreicht werden. Eine höhere Temperatur ließ der Ofen nicht zu. Auch ein Zusatz von 10% Flußspat konnte hier nicht erniedrigend wirken. Da sich vermuten ließ, daß der starke Säuregehalt der Schlacke (68,26 SiO_2) die Wirkung des Fluors infolge schnellster Bildung leicht flüchtiger Fluorverbindungen zunichte macht, wurde von den Plättchen mit 10% Flußspatzusatz eine Analyse angefertigt, deren Werte hier angegeben sind.

Bestandteile	Saure S. M.-Schlacke %	Saure S. M.-Schlacke mit 10% Flußspat zur Tropfpunktbestimmung %
SiO_2 . . .	68,78	67,65
Al_2O_3 . . .	1,25	1,38
P_2O_5 . . .	0,02	0,02
FeO	14,01	11,15
MnO . . .	12,80	9,95
F_2	**0,00**	**0,00**
CaO	**1,29**	**8,20**
MgO . . .	0,25	0,23
S gesamt .	0,06	0,04

Ein Vergleich der Ursprungsanalyse der Schlacke mit der Analyse des Plättchens mit 10% Flußspat nach der Behandlung im Ofen bei 1670° C bestätigt diese Annahme. Basische Schlacken werden also, wie die Versuche erwiesen, durch Flußspatzusatz dünnflüssiger und somit reaktionsfähiger. Bei stark sauren Schlacken kann die Wirkung des Flußspates durch einen Zuschlag von Kalk erreicht werden, da das Fluor restlos verflüchtigt wird.

Zusammenfassung.

1. Flußspat reagiert nicht mit Kalk und Aluminiumoxyd. Mit Kieselsäure wird flüchtiges Siliziumfluorid gebildet.

2. In Systemen mit Gehalten an Kalk und Kieselsäure verhindert eine Zunahme der Kalkkonzentration die Bildung von flüchtigem Fluorsilizium.

3. Die in Siemens-Martin-Schlacken beobachtete Entschwefelung bei Flußspatzusätzen beruht einesteils auf der Oxydation der Sulfide und andererseits auf der Erhöhung der Dünnflüssigkeit der Schlacke.

4. Die Feuchtigkeitsgehalte der Ofengase setzen sich mit dem Fluor unter Bildung von Fluorwasserstoffsäure um.

5. Bei basischen Schlacken tritt durch Flußspatzusatz eine Erniedrigung der Erweichungstemperatur und des Tropfpunktes sowie eine Verkürzung des Erweichungsintervalles ein. Bei sauren Schlacken liegt der Erweichungsbeginn erheblich höher als bei basischen, und das Intervall ist bedeutend kleiner. Diese Erscheinung wird durch die Anreicherung an Kalk hervorgerufen, während das Fluor wirkungslos entweicht, und zwar in der Hauptsache als Siliziumfluorid. Ein Einfluß auf den Tropfpunkt bei sauren Schlacken konnte nicht festgestellt werden, da die Tropfpunktstemperatur zu hoch liegt.

Lebenslauf

Ich, Erich Brennecke, bin am 13. Mai 1904 zu Fentsch in Lothringen, Kreis Diedenhofen, geboren. Nach Besuch mehrerer Schulanstalten — der häufige Wechsel war durch die Kriegslage erforderlich — besuchte ich abschließend die Gerhart-Hauptmann-Oberrealschule zu Breslau, wo ich im März 1925 die Reifeprüfung ablegte. Nach $^1/_2$ jähriger praktischer Tätigkeit auf der Donnersmarckhütte in Hindenburg O/S. begann ich im Wintersemester 1925 das Studium der Eisenhüttenkunde an der Technischen Hochschule Breslau, das ich 1932 mit dem Diplomexamen abschloß. Anschließend beschäftigte ich mich mit der Anfertigung der vorliegenden Doktor-Arbeit, die ich zum Teil an der Technischen Hochschule Breslau, zum Teil in der Versuchsanstalt der Vereinigten oberschlesischen Hüttenwerke, Gleiwitz, ausführte.

Dipl.-Ing. Erich Brennecke